



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08J 9/00, 9/16, C08K 5/02, 5/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/45477 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Dezember 1997 (04.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02684 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Mai 1997 (26.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 21 299.5 28. Mai 1996 (28.05.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, D-67281 Kirchheim (DE). LAMPRECHT, Josef [DE/DE]; Fohlenstrasse 5d, D-67227 Frankenthal (DE). WASSMER, Karl-Heinz [DE/DE]; Pfalzring 99, D-67112 Mutterstadt (DE). SCHERZER, Dietrich [DE/DE]; Dr.-Sammelweis-Strasse 38, D-67433 Neustadt (DE). BRAUN, Frank [DE/DE]; Riedsaumstrasse 53, D-67063 Ludwigshafen (DE). NAEGELE, Dieter [DE/DE]; Skellstrasse 6, D-67550 Worms (DE). EHRMANN, Gerd [DE/DE]; Im Linsenbusch 9, D-67146 Deidesheim (DE). DIETZEN, Franz-Josef [DE/DE]; Im Ebernest 29, D-67071 Ludwigshafen (DE). HENN, Rolf [DE/DE]; Hardtwaldring 74, D-68723 Oftersheim (DE). HOHWILLER, Frieder [DE/DE]; Im Haseneck 2, D-67098 Bad Dürkheim	(DE). FISCHER, Jürgen [DE/DE]; Max-Planck-Strasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: EXPANDABLE STYRENE POLYMERS CONTAINING CARBON BLACK		
(54) Bezeichnung: RUSSPARTIKEL ENTHALTENDE EXPANDIERBARE STYROLPOLYMERISATE		
(57) Abstract The invention concerns expandable styrene polymers, in particle form, containing 0.05 to 25 % by wt., relative to the weight of the polymer, of carbon black uniformly distributed throughout the polymer, the polymers being processable to give self-extinguishing cellular materials with a density of ≤ 35 g/l. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die, bezogen auf das Gewicht der Polymeren, 0,05 bis 25 Gew.-% Rußpartikel in homogener Verteilung enthalten und zu selbstverlöschenden Schaumstoffen mit einer Dichte von ≤ 35 g/l verarbeitet werden können.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Rußpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft teilchenförmige, Rußpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate in Partikelform, ihre Herstellung sowie daraus hergestellte Schaumstoffe.

- 10 Polystyrolpartikelschaumstoffe sind seit langer Zeit bekannt und haben sich auf vielen Gebieten bewährt. Die Herstellung derartiger Schaumstoffe erfolgt durch Aufschäumen von mit Treibmitteln imprägnierten Polystyrolpartikeln und das nachfolgende Verschweißen der so hergestellten Schaumpartikel zu Formkörpern. Ein wesent-
- 15 sentliches Einsatzgebiet ist die Wärmedämmung im Bauwesen.

Bei vielen Anwendungen von Schaumstoffen, insbesondere im Bauwesen, wird gefordert, daß die Schaumstoffe selbstverlöschend sind. Es ist zwar bekannt, daß dies durch Zusatz von Flammenschutz-

- 20 mitteln, z.B. von Bromverbindungen erreicht werden kann; ob ein Schaumstoff einen bestimmten Brandtest besteht, hängt jedoch von verschiedenen Faktoren, wie Zusammensetzung und Dichte des Schaumstoffs, Art und Menge des Flammenschutzmittels, sowie Art und Menge weiterer Zusatzstoffe ab.

25

Die zur Wärmedämmung eingesetzten Schaumstoffplatten aus Polystyrolpartikelschaum haben zumeist Dichten von mindestens 30 g/l, da bei diesen Dichten die Wärmeleitfähigkeit des Polystyrolpartikelschaums ein Minimum aufweist. Aus Gründen der Materialeinsparung wäre es wünschenswert, Schaumstoffplatten mit geringeren Dichten, insbesondere ≤ 15 g/l, zur Wärmeisolation einzusetzen. Die Herstellung derartiger Schaumstoffe ist technisch kein Problem. Derartige Schaumstoffplatten mit geringerer Dichte weisen jedoch eine drastisch verschlechterte Wärmedämmfähigkeit auf, so daß sie die Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (DIN 18 164, Teil 1) nicht erfüllen.

30

35

Nun ist es bekannt, die Wärmeleitfähigkeit von Schaumstoffen durch Einbau von athermanen Materialien, wie Ruß, Metalloxiden, Metallpulver oder Farbstoffpigmenten, zu vermindern.

40

So werden in EP-A 372 343 Polystyrolschaumstoffe beschrieben, die 1 bis 25 Gew.-% Ruß enthalten. Der Ruß hat eine Partikelgröße von 10 bis 100 nm und eine Oberfläche von 10 bis 1500 m²/g. Die dort beschriebenen Polystyrolschaumstoffe werden vorwiegend nach dem Extrusionsverfahren hergestellt und weisen vorzugsweise eine Dichte von 32 - 40 g/l, wie sie für diese Schäume typisch ist,

45

auf. Der Zusatz von Flammenschutzmitteln wird zwar erwähnt; die in den Beispielen beschriebenen Polystyrol-Partikelschaumstoffe mit einem Gehalt von 1,7 Gew.-% Hexabromcyclododecan bestehen jedoch den Brandtest B2 (nach DIN 4102) nicht.

5

In WO 94/13721 werden ähnliche Schäume beschrieben, wobei die Größe der Rußpartikel > 150 nm ist.

In EP-A 620 246 werden Formkörper aus Polystyrol-Partikelschaum beschrieben, die ein partikelförmiges athermanes Material, insbesondere Ruß, enthalten. Die Dichte der Formkörper liegt unter 20 g/l. Bevorzugt erfolgt das Einarbeiten der Rußpartikel in die Formkörper durch Oberflächenbeschichtung der verschäumten Polystyrolperlen. Diese Oberflächenbeschichtung führt jedoch zu einer starken Verschlechterung der Verschweißung der vorgeschäumten Perlen und folglich zu Schaumstoffen geringer Güte, außerdem kann es zu einem Abrieb des Rußes von der Oberfläche des Formkörpers kommen. Der Zusatz von Flammenschutzmitteln ist nicht beschrieben.

20 Ein ähnliches Verfahren beschreibt die GB 2 177 024, wonach elektrisch leitfähige Polystyrol-Schaumstoffe durch Beschichten von ungeschäumten oder vorgeschäumten Partikeln mit einer Ruß-Suspension hergestellt werden.

25 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Rußpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate bereitzustellen, die zu Polystyrolpartikelschäumen sowohl mit niedriger Dichte als auch mit niedriger Wärmeleitfähigkeit verarbeitet werden können, welche gute Verarbeitungseigenschaften, gute physikalische Eigenschaften und insbesondere sehr gute Brandschutzeigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe wurde gelöst durch teilchenförmige, expandierbare Styrolpolymerisate, die 0,05 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, Rußpartikel in homogener Verteilung enthalten und zu Schaumstoffen mit einer Dichte von < 35 g/l verarbeitet werden können, welche selbstverlöschend sind und den Brandtest B2 (nach DIN 4102) bestehen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrolpolymerisate sowie die aus ihnen hergestellten selbstverlöschenden Polystyrol-Partikelschäume.

Unter expandierbaren Styrolpolymerisaten werden Treibmittel enthaltende Styrolpolymerisate verstanden.

45

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate enthalten als Polymermatrix insbesondere Homopolystyrol oder Styrol-copolymerisate mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polymeren, an ethylenisch ungesättigten Comonomeren, insbesondere 5 Alkylstyrole, Divinylbenzol, Acrylnitril oder α -Methylstyrol. Auch Blends aus Polystyrol und anderen Polymeren, insbesondere mit Kautschuken und Polyphenylenether sind möglich.

Die Styrolpolymerisate können die üblichen und bekannten Hilfs- 10 mittel und Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Flammenschutzmittel, Keimbildner, UV-Stabilisatoren, Kettenüberträger, Treibmittel, Weichmacher, Pigmente und Antioxidantien.

Die expandierbaren Partikel werden mit den üblichen und bekannten 15 Beschichtungsmitteln beschichtet, beispielsweise Metallstearaten, Glycerinestern und feinteiligen Silikaten.

Die Partikelgröße liegt bevorzugt im Bereich von 0,2 - 2 mm.

20 Bevorzugte Rußpartikel bestehen aus Flammruß mit einer Partikelgröße von 60 - 150 nm, vorzugsweise von 80 bis 120 nm. Die BET-Oberfläche liegt vorzugsweise im Bereich von 10 - 500 m²/g. Rußpartikel sind im Styrolpolymerisat vorzugsweise in Mengen von 2 bis 8 Gew.-% enthalten.

25

Ein Problem bei der Verwendung von Rußpartikeln besteht in der leichten Brennbarkeit der Rußpartikel enthaltenden Polystyrol-partikelschaumstoffe. So war es bislang nicht möglich, mit Ruß 30 enthaltenden Polystyrolschaumstoffen die für den Einsatz im Bauwesen notwendigen Brandtests (B1 und B2 nach DIN 4102) zu bestehen.

Zur Behebung dieses Mangels werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung den expandierbaren Styrolpolymerisaten 35 Flammenschutzmittel, insbesondere solche auf Basis organischer Bromverbindungen, zugesetzt. Der Zusatz der Bromverbindung (ohne Synergist) sollte in einer Menge von mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der expandierbaren Styrolpolymerisate, erfolgen. Mit der üblichen Menge Flammenschutzmittel wird B1 und B2 verfehlt. 40 Die organischen Bromverbindungen sollen einen Bromgehalt von \geq 70 Gew.-% aufweisen.

Überraschenderweise führt diese Menge an Flammenschutzmitteln zu keinerlei Beeinträchtigung der mechanischen Kennwerte der Ruß 45 enthaltenden Polystyrolpartikelschaumstoffe.

Insbesondere geeignet sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Bromverbindungen, wie Hexabromcyclododecan, Pentabrommonochlorcyclohexan, Pentabromphenylallylether.

- 5 Die Wirkung der bromhaltigen Flammschutzmittel wird durch Zusatz von C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindungen erheblich verbessert. Beispiele geeigneter Flammschutzsynergisten sind Dicumyl und Dicumylperoxid. Eine bevorzugte Kombination besteht aus 0,6 bis 5 Gew.-% organischer Bromverbindung und 0,1 bis 1,0 Gew.-%
10 der C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung.

Ferner hat es sich gezeigt, daß bei Zusatz des bevorzugten Flammrußes Schaumstoffe mit besseren Brandschutzeigenschaften erhalten werden als wenn man übliche Rußsorten, z.B. Furnaceruße nach
15 EP-A 372 343 zusetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen.

- 20 Bei einer bevorzugten Ausführungsform setzt man die Rußpartikel einer Schmelze des Styrolpolymerisates zu, vorzugsweise in einem Extruder. Dabei wird gleichzeitig das Treibmittel in die Schmelze zudosiert. Man kann die Rußpartikel auch in eine Schmelze von treibmittelhaltigem Styrolpolymerisat einarbeiten. Die Treibmit-
25 tel und Rußpartikel enthaltende Polystyrolschmelze wird ausgepreßt und zu treibmittelhaltigem Granulat zerkleinert.

Es ist auch möglich, den Rußpartikel enthaltenden Styrolpolymerisaten das Treibmittel in einem gesonderten Verfahren-
30 schritt zuzusetzen. Hierbei werden die Granulate dann vorzugsweise in wäßriger Suspension mit dem Treibmittel imprägniert.

In allen drei Fällen kann man die feinteiligen Rußpartikel direkt einer Polystyrolschmelze zusetzen oder vorzugsweise zusammen mit
35 festem Polystyrolgranulat in einen Extruder eingeben, das Polystyrolgranulat aufschmelzen und mit den Rußpartikeln vermischen. Dabei ist es günstig, ein Dispergierhilfsmittel, wie z.B. Mineralöl, einen Phthalsäure- oder Stearinsäureester oder ein Polyethylenglykol mitzuverwenden. Man kann die Rußpartikel aber auch
40 in Form eines Konzentrats in Polystyrol der Schmelze zusetzen.

Es ist grundsätzlich auch möglich, die Rußpartikel bereits im Verlauf der Suspensionspolymerisation zu inkorporieren. Sie können hierbei vor der Suspendierung dem monomeren Styrol zugesetzt
45 oder im Verlaufe, bevorzugt gegen Ende des Polymerisationszyklus, dem Reaktionsansatz zugefügt werden. Das Treibmittel wird bevor-

zugt im Verlaufe der Polymerisation zugegeben, es kann jedoch auch hinterher dem Styrolpolymerisat einverleibt werden.

Das Treibmittel wird in den üblichen Mengen von etwa

- 5 3 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, zugesetzt. Als Treibmittel eingesetzt werden üblicherweise aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen.

- 10 Die erfindungsgemäßen expandierbaren, Ruß enthaltenden Styrolpolymerisate können zu Polystyrolschaumstoffen mit Dichten von 5 - 35 g/l, bevorzugt von 8 bis 25 g/l und insbesondere von 10 - 15 g/l, verarbeitet werden.

- 15 Hierzu werden die expandierbaren Partikel vorgeschäumt. Dies geschieht zumeist durch Erwärmen der Partikel mit Wasserdampf in sogenannten Vorschäumen.

- Die so vorgeschäumten Partikel werden danach zu Formkörpern verschweißt. Hierzu werden die vorgeschäumten Partikel in nicht gasdicht schließende Formen gebracht und mit Wasserdampf beaufschlagt. Nach Abkühlen können die Formteile entnommen werden.

- Die aus den erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisaten hergestellten Schaumstoffe zeichnen sich durch eine hervorragende Wärmeisolierung aus. Dieser Effekt zeigt sich besonders deutlich bei niedrigen Dichten. So konnte durch Zusatz von 6 Gew.-% Ruß zu einem expandierbaren Styrolpolymerisat mit einer Dichte des Schaumstoffs von 15 g/l die Wärmeleitfähigkeit von 38 mW/m·K auf
- 25 30 mW/m·K gesenkt werden, einen Wert, der sonst nur von Polystyrolschaumstoffen mit Dichten über 35 g/l erreicht wird.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polystyrolpartikelschaumstoffe mit einer Dichte von < 35 g/l, enthaltend - jeweils
- 35 bezogen auf das Polymere -

0,05 bis 25 Gew.-% Rußpartikel,

0,6 bis 5 Gew.-% einer organischen Bromverbindung mit einem Bromgehalt von > 70 Gew.-%,

- 40 0,1 bis 1 Gew.-% einer C-C- oder O-O-labilen Verbindung,

- die selbstverlöschend sind und den Brandtest B2 (nach DIN 4102) erfüllen, und deren Wärmeleitfähigkeit soweit erniedrigt ist, daß sie den Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (nach DIN 18 164,
- 45 Teil 1, Tabelle 4) genügen.

Bei einem Gehalt an Ruß-Partikeln < 2 Gew.-% kommt es nur zu einer geringen Absenkung der Wärmeleitfähigkeit. Im Bereich von etwa 8 - 25 Gew.-% ist die Wärmeleitfähigkeit weitgehend unabhängig vom Gehalt an Partikeln.

5

Durch die Möglichkeit, bei gleicher Wärmeleitfähigkeit die Dichte der Styrolpolymerisate deutlich zu verringern, lassen sich Materialeinsparungen realisieren. Da im Vergleich mit herkömmlichen expandierbaren Styrolpolymerisaten die gleiche Wärmedämmung mit

10 wesentlich geringeren Schüttdichten erreicht werden kann, können mit dem erfindungsgemäß hergestellten expandierbaren Polystyrolpartikeln dünnere Schaumstoffplatten eingesetzt werden, was eine Raumeinsparung ermöglicht.

15 Überraschenderweise lassen sich die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate völlig problemlos zu Schaumstoffen geringer Dichte verarbeiten. Es kommt weder zu Treibmittelverlusten noch zu Störungen der Zellstruktur der Schaumstoffe, obwohl der Fachmann annehmen mußte, daß der Ruß als Keimbildner wirkt und zu

20 einer unerwünschten Feinzelligkeit des Schaumes und schlechter Verschweißung führen würde. Außerdem lassen sich trotz des Zusatzes von Rußpartikeln selbstverlöschende Schaumstoffe herstellen, die den Brandtest B2 und in den meisten Fällen auch B1 bestehen.

25 Aufgrund der Einbindung der Rußpartikel in die Polymermatrix kommt es zu keinem Abrieb des Rußes und somit zu keiner Verschmutzung beim Arbeiten mit solchen Bauteilen.

Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe können zur Wärmedämmung von

30 Gebäuden und Gebäudeteilen, zur thermischen Isolierung von Maschinen und Haushaltsgeräten sowie als Verpackungsmaterialien verwendet werden.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert

35 werden. Die genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1 bis 3

40 Polystyrol mit einem mittleren Molekulargewicht (M_w) von 220000 (PS 148 H BASF) und einem Gehalt an 2,1 % Hexabromcyclododecan (HBCD) und 0,42 % Dicumyl wurde unter Zusatz der in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Flammruß FL 101 (Fa. Degussa) als 20%iger batch in Polystyrol in einem beheizten Zweiwellenextruder bei

45 180°C plastifiziert und durch eine Düsenplatte von 1 mm Durchmesser gepreßt. Die Stränge wurden in einem Wasserbad zum Erstar-

ren gebracht und anschließend mittels rotierender Messer auf eine Teilchengröße von 2x2x2 mm granuliert.

6000 g dieses Granulats wurden zusammen mit 21300 g vollent-
5 salztem Wasser, 76 g Natriumpyrophosphat, 155 g Magnesiumsulfat-
Heptahydrat und 50 g einer 40 %igen Lösung eines sekundären Natriumalkansulfonats (Mersolat K 30, Bayer AG) in einen 50 l fassenden Rührkessel gegeben.

10 Dieser wurde verschlossen und unter Rühren bei 250 Upm auf 120°C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden während einer Dauer von 15 Minuten 500 g eines Gemisches aus 80 % n-Pentan und 20 % iso-Pentan in den Kessel gedrückt und weitere 6 Stunden bei 120°C gerührt.

15 Im Vergleichsversuch 2V wurde das Flammenschutzmittel weggelassen, im Vergleichsversuch 3V auch der Ruß.

Die erhaltenen expandierbaren Perlen wurden gewaschen, gesiebt
20 auf 0,7 - 1 mm und getrocknet. Durch Einwirkung von Wasserdampf wurden die Perlen vorgeschäumt und nach eintägiger Lagerung durch weitere Behandlung mit Wasserdampf in einer geschlossenen Form zu Schaumstoffblöcken einer Dichte von 15 g/l verschweißt. Die nach DIN 52 612 bei 10°C gemessenen Wärmeleit Zahlen sind in Tabelle 1
25 zusammengestellt.

Beispiele 4 bis 8

Zu aufgeschmolzenem Polystyrol mit einem mittleren Molekulargewicht (M_w) von 220000 und einem Gehalt von 2,1 % HBCD und 0,42 %
30 Dicumyl wurden in einem beheizten Zweischneckenextruder bei einer Masstemperatur von etwa 210°C Flammruß (als 20%iger batch in Polystyrol) sowie 6,0 Gew.-% einer Mischung aus 80 % n-Pentan und 20 % iso-Pentan zudosiert. Die homogenisierte Mischung wurde bei
35 einer Masstemperatur von 180°C durch eine Düsenplatte von 1 mm Düsendurchmesser gepreßt und die Polymerstränge direkt durch ein Wasserbad von 18°C gezogen.

Die Stränge wurden dabei an der Oberfläche so rasch abgekühlt,
40 daß sie nicht aufschäumten.

Nach einer Verweilzeit von ca. 15 sec. wurden die Polymerstränge einem Walzenpaar zugeführt und anschließend durch rotierende Messer zu 1,5 mm dicken Scheiben zerkleinert.

45

8

In Beispiel 4 wurde auf eine Dichte von 10 g/l, in Beispiel 5 auf eine Dichte von 15 g/l geschäumt.

In Vergleichsbeispiel 6V wurde das Flammenschutzmittel weggelassen, 5 in Vergleichsbeispiel 7V auch der Ruß.

Die erhaltenen expandierbaren Granulate wurden wie unter Beispiel 1 beschrieben zu Schaumstoffblöcken verarbeitet.

10 Die gemessenen Wärmeleitzahlen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 9

15 In einem Mischaggregat wurden vorgeschäumte EPS-Perlen mit 2 % Flammruß versetzt. Es zeigte sich eine unvollständige Beschichtung und ungleichmäßige Verteilung des Rußes auf der Perlenoberfläche. Bei der Weiterverarbeitung wurde ein starker Abrieb des Rußes von der Perlenoberfläche beobachtet. Durch den Einsatz von
20 Bindemitteln (Glyzerinstearat, Weißöl) konnte keine qualitative Verbesserung der Beschichtungsergebnisse erreicht werden. Die Verschweißung der Formteile war unbefriedigend.

25

30

35

40

45

Tabelle 1

Beispiel	Ruß	HBCD	Dicumyl	Wärmeleitzahl mW/m · K	B2-Test
1	6	2,1	0,42		+
2V	6	-	-	31	-
3V	-	-	-	39	-

Tabelle 2

Beispiel	Ruß Teile	HBCD Teile	Dicumyl Teile	Dichte g/l	Wärmeleitzahl mW/m · K	B2-Test DIN 4201
4	6	2,1	0,42	10	33	+
5	6	2,1	0,42	15	30	+
6V	6	-	-	15	30	-
7V	-	-	-	15	38	-

Patentansprüche

1. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die 0,05
5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, Rußpartikel in homogener Verteilung enthalten und zu Schaumstoffen mit einer Dichte von ≤ 35 g/l verarbeitet werden können, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumstoffe selbstverlöschend sind und den Brandtest B 2 (nach DIN 4102) bestehen.
- 10 2. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2 bis 8 Gew.-% Rußpartikel enthalten.
- 15 3. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß Flammruß mit einer Partikelgröße von 80 bis 120 nm ist.
- 20 4. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine organische Bromverbindung mit einem Bromgehalt von ≥ 70 Gew.-% als Flammenschutzmittel enthalten.
- 25 5. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,6 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, einer organischen Bromverbindung mit einem Bromgehalt von ≥ 70 Gew.-% als Flammenschutzmittel und 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, einer C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung als Flammschutzsynergist enthalten.
- 30 6. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Bromverbindung ausgewählt ist aus bromierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Verbindungen, vorzugsweise Hexabromcyclododecan, Pentabrommonochlorcyclohexan oder Pentabromphenylallylether.
- 35 7. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Flammschutzsynergist Dicumyl oder Dicumylperoxid ist.
- 40 8. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Treibmittel 3 bis 10 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffs mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen enthalten.
- 45

9. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrol-polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder Rußpartikel und Treibmittel mit geschmolzenem Polystyrol vermischt werden, und danach die Schmelze ausgepreßt, abgekühlt und granuliert wird.
10. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrol-polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder Rußpartikel mit geschmolzenem treibmittelhaltigem Polystyrol vermischt werden, und danach die Schmelze ausgepreßt, abgekühlt und granuliert wird.
11. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrol-polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder Rußpartikel mit geschmolzenem Polystyrol vermischt werden, die Schmelze danach abgekühlt, granuliert und das Granulat in wäßriger Suspension mit Treibmittel nachimprägniert wird.
12. Verfahren zur Herstellung von Polystyrolschaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß Rußpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1 auf eine Dichte von ≤ 35 g/l aufgeschäumt werden.
13. Polystyrolpartikelschaumstoffe mit einer Dichte von ≤ 35 g/l, enthaltend - jeweils bezogen auf das Polymere -
- 0,05 bis 25 Gew.-% Rußpartikel,
0,6 bis 5 Gew.-% einer organischen Bromverbindung mit einem Bromgehalt von ≥ 70 Gew.-%,
0,1 bis 1,0 Gew.-% einer C-C- oder O-O-labilen Verbindung,
- dadurch gekennzeichnet, daß sie selbstverlöschend sind und den Brandtest B 2 (nach DIN 4102) erfüllen, und daß ihre Wärmeleitfähigkeit so weit erniedrigt ist, daß sie den Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (nach DIN 18 164, Teil 1, Tab. 4) genügen.
14. Verwendung der Polystyrolpartikel-Schaumstoffe nach Anspruch 13 zur Wärmedämmung von Gebäuden und Gebäudeteilen.
15. Verwendung der Polystyrolpartikel-Schaumstoffe nach Anspruch 13 zur thermischen Isolierung von Maschinen und Haushaltsgeräten.

12

16. Verwendung der Polystyrolpartikel-Schaumstoffe nach Anspruch 13 als Verpackungsmaterialien.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP 97/02684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J9/00 C08J9/16 C08K5/02 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 372 343 A (DOW CHEMICAL CO) 13 June 1990 cited in the application see the whole document ---	1-4
A	FR 2 529 217 A (COSDEN TECHNOLOGY) 30 December 1983 see page 6, line 29 - page 7, line 23 see claims ---	1-16
A	US 3 755 209 A (NINTZ E ET AL) 28 August 1973 see example 1 see claims --- -/-	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 August 1997

Date of mailing of the international search report

15.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 97/02684

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 24, 5 June 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 197414, "Foamable styrene polymer beads containing carbon black" XP002038947 see abstract & JP 62 013 442 A (MITSUBISHI YUKA BADISCHE) 22 January 1987 ---	1,8
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 14, 1 October 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 108651, "Rubber modified vinyl resins" XP002038948 see abstract & JP 54 061 288 A (MITSUI TOATSU) 17 May 1979 -----	1,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02684

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0372343 A	13-06-90	AU 4754090 A	26-06-90
		CA 2003920 A	25-05-90
		HU 212985 B	28-01-97
		JP 4502173 T	16-04-92
		NO 173658 C	12-01-94
		WO 9006339 A	14-06-90

FR 2529217 A	30-12-83	BE 893631 A	18-10-82
		DE 3224072 A	29-12-83
		NL 8202618 A	16-01-84

US 3755209 A	28-08-73	DE 2104867 A	17-08-72
		CA 1008599 A	12-04-77
		FR 2124246 A	22-09-72
		GB 1376822 A	11-12-74

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen
PCT/EP 97/02684

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08J9/00 C08J9/16 C08K5/02 C08K5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08J C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 372 343 A (DOW CHEMICAL CO) 13.Juni 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	FR 2 529 217 A (COSDEN TECHNOLOGY) 30.Dezember 1983 siehe Seite 6, Zeile 29 - Seite 7, Zeile 23 siehe Ansprüche ---	1-16
A	US 3 755 209 A (NINTZ E ET AL) 28.August 1973 siehe Beispiel 1 siehe Ansprüche ---	1-16
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27.August 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15.09.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Oudot, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 97/02684

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 24, 5.Juni 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 197414, "Foamable styrene polymer beads containing carbon black" XP002038947 siehe Zusammenfassung & JP 62 013 442 A (MITSUBISHI YUKA BADISCHE) 22.Januar 1987 ---	1,8
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 14, 1.Oktober 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 108651, "Rubber modified vinyl resins" XP002038948 siehe Zusammenfassung & JP 54 061 288 A (MITSUI TOATSU) 17.Mai 1979 -----	1,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 97/02684

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0372343 A	13-06-90	AU 4754090 A	26-06-90
		CA 2003920 A	25-05-90
		HU 212985 B	28-01-97
		JP 4502173 T	16-04-92
		NO 173658 C	12-01-94
		WO 9006339 A	14-06-90

FR 2529217 A	30-12-83	BE 893631 A	18-10-82
		DE 3224072 A	29-12-83
		NL 8202618 A	16-01-84

US 3755209 A	28-08-73	DE 2104867 A	17-08-72
		CA 1008599 A	12-04-77
		FR 2124246 A	22-09-72
		GB 1376822 A	11-12-74
